

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-266889
(43)Date of publication of application : 15.10.1993

(51)Int.CI. H01M 4/58
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 04-064578 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
(22)Date of filing : 23.03.1992 (72)Inventor : WATANABE SHOICHIRO
ITO ZENICHIRO

(54) MANUFACTURE OF POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY USING SAME MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery having large capacity and excellent shelf life characteristics at a high temperature.

CONSTITUTION: Lithium carbonate and cobalt oxide are baked, while the mole ratio of Co to Li is limited within the range of 1.01 to 1.07. Also, LiCoO₂ having a peak intensity ratio between LiCoO₂ and Co₃O₄ at a value between 0.005 and 0.06 in X-ray diffraction with a CuK α ray is used as a positive electrode active material. According to this construction, the shelf life of a battery at a high temperature can be substantially improved.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3252433

[Date of registration] 22.11.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-266889

(43)公開日 平成5年(1993)10月15日

(51)Int.Cl.⁵
H 01 M 4/58
4/02
10/40

識別記号
C
Z

F·I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 6 頁)

(21)出願番号

特願平4-64578

(22)出願日

平成4年(1992)3月23日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 渡邊 庄一郎

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 伊藤 善一郎

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

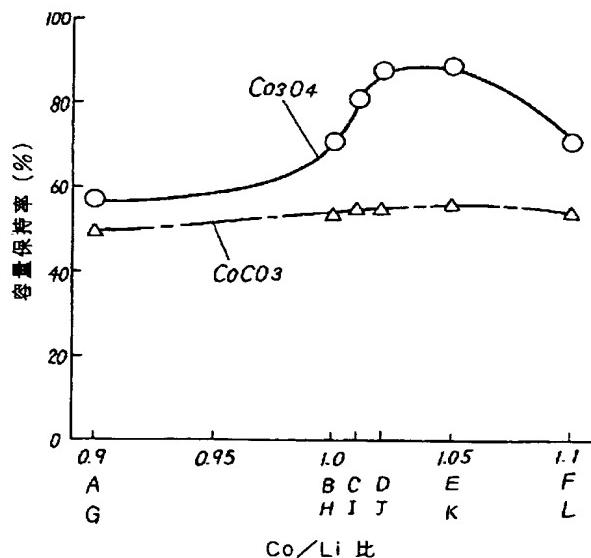
(74)代理人 弁理士 小鍛治 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 正極活物質の製造法およびこれを用いた非水電解液二次電池

(57)【要約】

【目的】 高容量で高温保存特性の優れた非水電解液二次電池を実現する。

【構成】 炭酸リチウムと酸化コバルトをCo/Liのモル比を1.01～1.07の範囲に規定して焼成し、CuK α 線によるX線回析において、LiCoO₂のピークと、Co₃O₄のピーク強度比が0.005～0.06の値を有するLiCoO₂を正極活物質に用いることにより電池の高温保存特性が大幅に改善される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】炭酸リチウムと酸化コバルトを混合し、焼成することによって合成される、リチウムとコバルトを主体とする複合酸化物の製造法であって、前記炭酸リチウムと前記酸化コバルトをCo/Liのモル比で1.01～1.07の範囲で混合し、焼成する正極活物質の製造法。

【請求項2】再充電可能な負極と、非水電解液と、リチウム含有コバルト複合酸化物を活物質とする正極とを備えた非水電解液二次電池であって、前記リチウム含有コバルト複合酸化物のCuK α 線によるX線回析図において、2θが19度付近に認められるLiCoO₂のピークと、37度付近に認められるCo₃O₄のピーク強度比Co₃O₄/LiCoO₂が0.005～0.06である非水電解液二次電池。

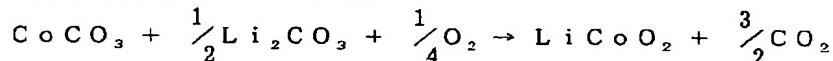
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水電解液二次電池、とくにリチウム二次電池に用いる正極活物質の製造法およびこれを用いた非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、AV機器あるいはパソコンなどの*



【0006】

【発明が解決しようとする課題】このような、従来の正極物質を薄膜状の極板として構成する場合、正極活物質と導電剤、結着剤を混合した後、カルボキシメチルセルロース水溶液などの糊料溶液に懸濁させてペースト状にし、集電体金属箔に塗着し、乾燥後圧延して極板とする。この方法は製造工程が非常に容易であり、熱処理によって容易にカルボキシメチルセルロースを除去することができ、さらに溶媒に水を用いるのでコスト的にも有利である。

【0007】しかし、Li₂CO₃とCoCO₃を出発物質とし、Co/Liのモル比を1.0～1.1として合成されたLiCoO₂はカルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁せると、著しい塩基性を呈し、集電体であるアルミニウム箔に塗着すると、アルミ表面を腐食して著しい極板の崩れを生じるという問題があった。

【0008】また、このような塩基成分は、電池を高温(例えば60°C)で保存すると極板上に被膜を形成し、電池特性を著しく劣化させるという問題があった。

【0009】さらに、このような塩基成分は、水分を吸水しやすく、電池内に混入した水分が電解質(例えばLiPF₆)を分解し電池特性を劣化させる原因となるなど、電池構成上の問題点を生じやすかった。

【0010】このように、塩基性を呈する原因を探求し

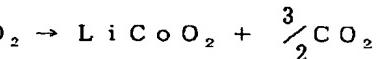
*電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小型、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要望が高い。このようない点で非水系二次電池、とくにリチウム二次電池はとりわけ高電圧、高エネルギー密度を有する電池として期待が大きい。

【0003】この要望を満たす正極活物質としてリチウムをインターカレーション、デインターファーレーションすることのできる層状化合物としてLiCoO₂が提案され、4V級の高エネルギー密度二次電池の開発が進められている。

【0004】このようなLiCoO₂は、特開昭62-256371号広報に示されているように、炭酸リチウムLi₂CO₃と、炭酸コバルトCoCO₃を、Co/Li比がモル比で1:1となるように混合し、900°Cで5時間(一般には650～1000°Cで5～20時間もしくはそれを繰り返し行い、焼成する。)焼成することによって合成される方法が一般的である。この場合の、化学反応式を(化1)に示す。

【0005】

【化1】



た結果、以下のことが明らかになった。(化1)に示したように、LiCoO₂の合成反応には酸素が必要であるが、反応の進行にともなって二酸化炭素が発生するため、反応系が不活性雰囲気になってしまふ。このた

め、LiCoO₂の合成に必要な酸素が不足し、酸化反応が十分進行せず、未反応の炭酸リチウムが残留し、これが水溶液中に溶出し塩基性を呈することがわかつた。

【0011】本発明はこのような課題を解決するもので、LiCoO₂の合成時に二酸化炭素の生成を抑制し、酸化反応を完了させる正極活物質の製造法およびこれを用いた電池を提供することを目的とするものである。

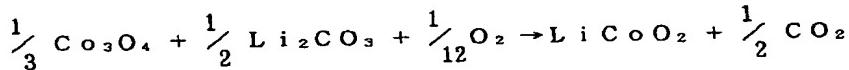
【0012】

【課題を解決するための手段】この課題を解決するためには本発明は、LiCoO₂の合成におけるコバルト源として、炭酸コバルトの代わりに酸化コバルトCo₃O₄を用いることにより、(化2)に示すように、LiCoO₂を1モル合成するときに発生する二酸化炭素の量は、炭酸コバルトを用いた場合の1/3となり、不活性雰囲気になりにくく、酸化反応を進行させるのに有利である。

【0013】

【化2】

3



4

【0014】また、炭酸リチウムを残留させないためにCo/Li比を1よりも大きい条件にする方がさらに好ましいが、逆にCo/Li比が大きすぎると活物質中に酸化コバルトが残留し、高温で電池を保存した場合に電解液を分解するなどの問題があるため、酸化コバルトの残留量も最小にする必要があった。

【0015】上記の条件を満たすために、本発明はLiCoO₂のコバルト源として酸化コバルトCo₃O₄を用い、さらに反応を完全に進行させるためにCo/Li比を1.01～1.07としたものである。

【0016】さらに、残留する酸化コバルトCo₃O₄の量を少なくするために、Co/Li比を1.02～1.05としたものが、好適である。

【0017】そして、このような正極活物質を用いた非水電解液二次電池は、リチウム含有コバルト複合酸化物のCuK α 線によるX線回析図において、20度付近のLiCoO₂の(003)面のピークと、35度付近のCo₃O₄の(311)面のピーク強度比Co₃O₄(311)/LiCoO₂(003)が0.005～0.06の範囲にあるもの、さらには、0.015～0.055の範囲にあるものを用いるのが好適である。

【0018】

【作用】上記のように、LiCoO₂の合成におけるコバルト源として酸化コバルトを用いることにより、二酸化炭素の発生量が、炭酸コバルトを用いた場合の1/3となり、酸化反応を阻害しなくなる。さらに、Co/Li比を1.01さらには1.02以上にすることで(X線回析においてCo₃O₄(311)/LiCoO₂(003)が0.005さらには0.015以上)、酸化反*

*応を完結させることができ、炭酸リチウムが残留することなしに、LiCoO₂を合成することができる。この結果、電極の吸水や、炭酸リチウムそのものの反応に起因していた保存特性の劣化などの電池特性の劣化を防止することができる。

【0019】さらには、極板を構成するときに、活物質をカルボキシメチルセルロース水溶液などの糊料に懸濁させても塩基性を呈することがなく、アルミ表面の腐食による極板の崩れを防止することができる。

【0020】また、Co/Li比を1.07さらには1.05以下にすることによって(X線回析図においてCo₃O₄(311)/LiCoO₂(003)が0.06さらには0.055以下)、活物質中に残留する酸化コバルト量が最小となり、高温保存中における電解液の分解を回避することができる。

【0021】また、本発明による活物質を用いた正極を、適當な負極、例えば充放電効率のよいカーボンやリチウム金属などと組み合わせることによって高電圧、高容量を有し、充放電サイクル特性に優れた非水電解液二次電池を実現することができる。

【0022】

【実施例】以下に本発明の一実施例を図面を参照しながら説明する。

【0023】Li₂CO₃とCo₃O₄をCo/Li比が0.9～1.1になるように、(表1)に示す7種類の割合で混合したものを、空気中900°Cで5時間焼成したものを作成した。

【0024】

【表1】

電 池	A	B	C	D	E	F
Co/Li比	0.9	1.0	1.01	1.02	1.05	1.10
pH	12	9	8	7	7	7

【0025】Co/Li比を0.9, 1.0, 1.05, 1.1として合成したLiCoO₂のX線回析図を図1に示す。

【0026】図1から明らかのように、Co/Li比が1以下ではCo₃O₄のピークは認められないが、1より大きくなると31.24度および36.83度にCo₃O₄の(220)面および(311)面のピークが出現する。

【0027】LiCoO₂の(003)面のピークと、37度付近のCo₃O₄の(311)面のピーク強度比(Co₃O₄(311)/LiCoO₂(003))とCo/Li比との関係を図2に示した。ピーク強度比はC

o/Li比が1以上になるとほぼ直線的に上昇し、Co/Li比が1.1では0.073に達する。

【0028】このようにして合成したそれぞれのサンプルを正極活物質として100重量部、アセチレンブランク3重量部、フッ素樹脂系接着剤7重量部を混合して正極合剤とし、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。このペーストをアルミ箔の両面に塗着し、乾燥後圧延して極板とした。

【0029】なお、このときのカルボキシメチルセルロース水溶液と正極活物質を混練させたペースト(以後単にペーストと称する)の示すpHを(表1)に併記した。

50

【0030】負極は、コークスを熱処理した炭素材100重量部に、フッ素樹脂系接着剤10重量部を混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。そして、このペーストを銅箔の両面に塗着し、乾燥後圧延して極板とした。

【0031】図3に本実施例で用いた円筒形電池の縦断面図を示す。(電池サイズ；直径13.8mm, 高さ50mm(AA))

上記の正、負極それぞれにリードを取りつけ、ポリプロピレン製のセパレータを介して渦巻き状に巻回し、電池ケース内に収納した。電解液には炭酸ジエチルと炭酸エチレンの等容積混合溶媒にLiPF₆を1モル/リットルの割合で溶解したものを用い、封口したものを試験電池とした。

【0032】図3において、1は耐有機電解液性のステ*

電 池	G	H	I	J	K	L
C _o /L _i 比	0.9	1.0	1.01	1.02	1.05	1.10
pH	12	11	10	10	9	9

【0035】このようにして合成したそれぞれのサンプルを正極活物質として、実施例と同様に電池を作成した。

【0036】これらの試験電池を充放電電流100mA/h, 充電終止電圧4.1V, 放電終止電圧3.0Vの条件下で定電流充放電試験を10サイクル行った後、充電状態において60°C、20日間の保存試験(以下、高温充電保存と記す)を行い、保存後の電池における容量保持率を求めた。

【0037】図4に実施例(O印；酸化コバルトより合成)および比較例(△印；炭酸コバルトより合成)で作成した電池のC_o/L_i比とそれに対応した電池A～Lの高温充電保存試験の電池の容量保持率(保存後の容量/保存前の容量)を示す。

【0038】図4に示すように、炭酸コバルトから合成したLiCO₂を用いた電池(△印；電池G～L)およびC_o/L_i比が0.9～1.0の電池A, Bは、高温保存後の電池の容量保持率は何れも60%程度と著しく悪い。これらの活物質は(表1), (表2)に示したように、ペーストのpHが9以上の高い塩基性を示している。このような高い塩基性を呈するペーストを、集電体であるアルミニウム箔に塗着すると、アルミ表面を腐食して著しい極板の崩れを生じる。このように、極板が崩れることにより、保存中に活物質が脱落し、保存後の容量が減少したと考察される。

【0039】また、このような塩基成分が水分を吸出し、電池内に混入した水分が電解質であるLiPF₆を分解し、フッ酸を生成する。このフッ酸が、電池内の芯材や、ケースを腐食するために、保存特性が劣化したも

*ンレス鋼板を加工した電池ケース、2は安全弁を設けた封口板、3は絶縁パッキングである。4は極板群であり、正極および負極がセパレータを介して複数回渦巻き状に巻回されてケース内に収納されている。そして、上記正極からは正極リード5が引き出されて封口板2に接続され、負極からは負極リード6が引き出されて電池ケース1の底部に接続されている。7は絶縁リングで極板群4の上下部にそれぞれ設けられている。

【0033】(比較例) Li₂CO₃とCoO₃をCo/Li比が0.9～1.1になるように、(表2)に示したように7種類の割合で混合したものを、空気中900°Cで5時間焼成したものを正極活物質とした。また、ペーストの示すpHを(表2)に併記した。

【0034】

【表2】

のと考えられる。また、Co/Li比が1.1の電池Fは図1のX線回析図から解るように、多量に酸化コバルトを含有している。この酸化コバルトが、保存中に電解液分解の触媒として作用するために、著しく容量保持率が低下したものである。

【0040】これに対しC～Eの電池は、ペーストのpHが7もしくは8とほぼ中性を示していることからも明らかのように、炭酸リチウムが完全に反応したことにより、芯材の腐食や、吸水の問題が解消し、また、酸化コバルトの含有量もわずかなため良好な保存特性を示したものである。

【0041】以上のことから、本実施例の非水電解液二次電池用活物質の製造方法は、炭酸リチウムLi₂CO₃と酸化コバルトCo₃O₄をCo/Liのモル比で1.01～1.07、さらには1.02～1.05として混合し焼成するのが望ましい。

【0042】以上のように、非水電解液二次電池における正極活物質は、CuK_α線によるX線回析図において、2θ19度付近に認められるLiCO₂のピークと、37度付近に認められるCo₃O₄のピーク強度比が0.005～0.06、さらに好ましくは、0.015～0.055であるLiCO₂を用いる。

【0043】なお、本実施例では、電解質として、LiPF₆を用いたが、LiClO₄, LiBF₄, LiAsF₆などの電解質でも同様の効果が認められた。

【0044】また、非水溶媒についても、本実施例で示した炭酸ジエチルと炭酸エチレン以外の炭酸プロピレンや炭酸ブチレンなどの環状エステル、テトラヒドロフラン、4-メチルジオキソランなどの環状エーテル、ジメ

トキシエタンなどの鎖状エーテルなどを用いた2元系の混合溶媒を用いても、さらにメチルフォルメート、メチルアセテート、エチルアセテート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネートなどの鎖状エステルや、ジメトキシエタンなどの鎖状エーテルなどを加えた3元系以上の多元系溶媒でも同様の効果を示した。

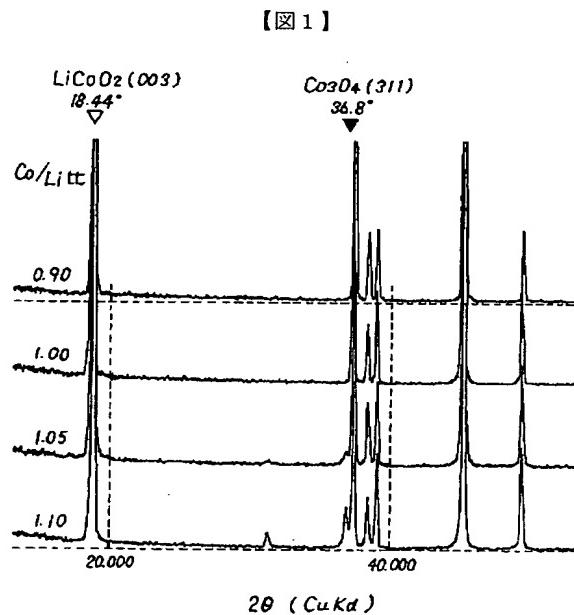
【0045】同様に負極についても、本実施例では炭素材料を負極に用いたが、金属リチウムやリチウム合金などの充放電可能な負極であってもよい。

【0046】

【発明の効果】以上の実施例の説明から明らかなように、本発明によれば、炭酸リチウムと酸化コバルトの混合比を Co/Li のモル比で1.01~1.07の範囲に規定することにより、極板構成が容易で、高温保存特性に優れた非水電解液二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の正極活物質である LiCoO_2



O_2 のX線回析図

【図2】同酸化コバルトと炭酸リチウムの混合比(Co/Li 比)と、合成された LiCoO_2 の $\text{CuK}\alpha$ 線によるX線回析による Co_3O_4 のピークの積分強度比 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ の関係を示す図

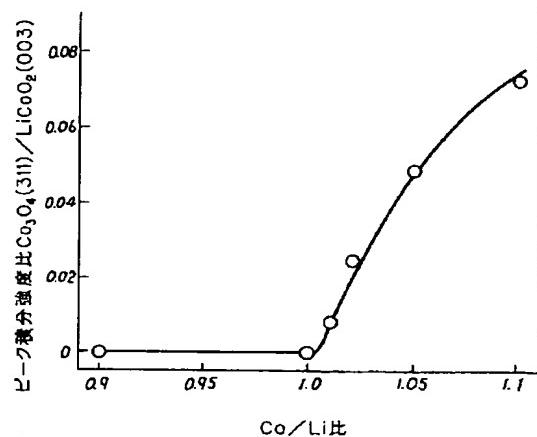
【図3】同正極活物質を用いた円筒型電池の縦断面図

【図4】酸化コバルトと炭酸リチウムの混合比(Co/Li 比)と、高温保存後の電池の容量保持率の関係を示す図。

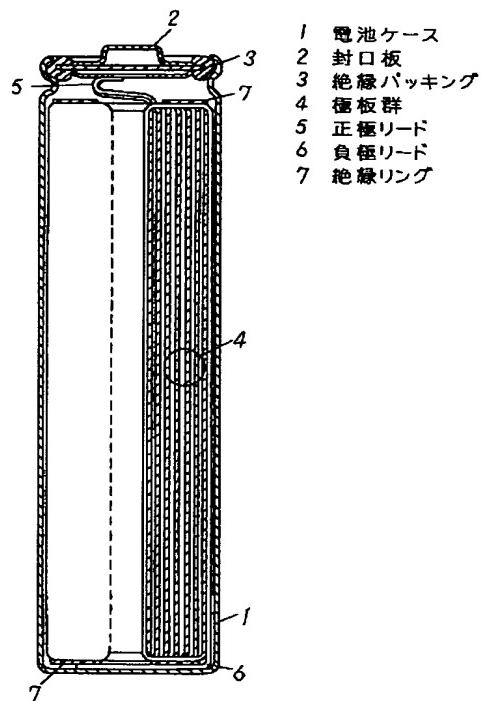
10 【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 絶縁パッキング
- 4 極板群
- 5 正極リード
- 6 負極リード
- 7 絶縁リング

【図2】



【図3】



【図4】

